

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدن نشانده شده بر بستر نانوبوهمیت عامل دار شده با تری-

متوکسی سایلایل پروپیل کلرید و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن

دانشجو:

عبداله فیضی

اساتید راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

دکتر مهدی میرزایی

آذر ۹۲

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادرم

آنان که مهر آسایشان آرام بخش آلام زمینیم است. که هر چه آموخته‌ام در مکتب عشق آنان بوده
و هر چه بگو شتم قطره‌ای از دریای بیکران مهربانیشان را سپاس تو انم گفت.

خواهر و برادرانم

همراهان، همیشگی و پشتوانه‌های زندگیم بودند.

و دوستانی که

لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های
یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور آن هست.

مشکر و قدردانی

شکر و سپاس خدای را که با الطاف ربانی اش توفیق داد تا این پایان نامه را به پایان رسانده و از خداوند
منان توفیق و سعادت همه پویندگان و رهرهوان علم و دانش را خواهانم.

اینک که حاصل همه تلاش ها به ثمر رسید بر خود واجب می دانم تا در کمال ادب و احترام مراتب
سپاس و قدردانی خالصانه و صمیمانه را از همه کسانی که من را در این پایان نامه یاری نموده اند ابراز داشته به
ویژه از اساتید بزرگوارم جناب آقایان دکتر بهرام بهرامیان، دکتر مهدی میرزایی که از مشاوره و
راهنمایی های بی شائبه ایشان بهره بردم.

تعهد نامه

اینجانب عبدالله فیضی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدن نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت عامل دار شده و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن تحت راهنمایی آقای دکتر بهرام بهرامیان و دکتر مهدی میرزایی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ: ۹۲/۰۹/۱۲

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

افزایش نگرانی‌های زیست محیطی و پیشرفت فرآیندهای شیمی سبز، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن را با انواع ناهمگن آن ضروری کرده است. در این پژوهش نانو بوهمیت که با استفاده از پیش ماده آلومینیوم ۲- بوتوکسید ۲ مولار به روش هیدروترمال سل- ژل در دمای 100°C تهیه شد، به سبب مساحت سطح بالا ($326\text{m}^2/\text{g}$) و دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل فراوان به عنوان یک بستر مناسب به کار گرفته شد. سپس طی ۲ مرحله با لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید و ایمیدازول عامل‌دار شد. در ادامه کمپلکسی از مولیبدن به نانوبوهمیت عامل‌دار شده اضافه گردید و کاتالیزگر ناهمگن تهیه شد. به جهت تایید پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید، ایمیدازول و کمپلکس مولیبدن به بستر نانو بوهمیت، تکنیک‌های طیف بینی فرسرخ، آنالیز عنصری، ICP و الگوی پراش XRD به کار گرفته شد. سپس این کاتالیزگر در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن بکار رفت و پارامترهای گوناگونی همچون مقدار کاتالیزگر (۰، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم)، نوع حلال (کلروفرم، دی‌کلرومتان، تتراکلرید کربن، تولوئن، متانول، استون و استونیتریل)، مقدار حلال (۱، ۲، ۳ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن)، نوع اکسنده (ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات)، مقدار اکسنده (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ میلی‌لیتر)، دما (25°C ، ۴۰ و ۸۰) و زمان (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ دقیقه) بهینه سازی شد. شرایط بهینه برای ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با این کاتالیزگر ناهمگن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در دمای 80°C بدست آمد. همچنین بالاترین بازده برای این کاتالیزگر در مدت زمان ۱ ساعت بود و این کاتالیزگر ۴ بار بدون افت بازده، بازیافت و دوباره به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: نانو بوهمیت، هیدروترمال، سل- ژل، کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن، اپوکسایش، سیکلواکتن

مقالات برگرفته از پایان نامه

Mehdi Mirzaee, Bahram Bahramian, Abdollah Feizi, Jafar Gholizadeh., (2013) “Vanadium and Molybdenum Acetylacetonate Supported on Silyl Chloride Functionalized Nano-Boehmite for Epoxidation of Alkyls”, Advanced Materials World Congress, Izmir, Turkey.

فهرست مطالب

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱-مقدمه.....	۲
۱-۱- مولیبدن.....	۲
۲-۱- تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن.....	۳
۳-۱- تثبیت کمپلکس های مولیبدن.....	۴
۱-۳-۱- نشاندن بر سطح بسترهای پلیمری آلی.....	۴
۲-۳-۱- نشاندن نانو تیوب های کربنی.....	۵
۳-۳-۱- کپسول کردن کمپلکس درون زئولیت ها.....	۶
۴-۳-۱- نشاندن بر روی اکسیدهای معدنی.....	۷
۴-۱- نانو کاتالیزورها.....	۱۰
۱-۴-۱- نانوبوهمیت.....	۱۰
۵-۱- سل ژل.....	۱۱
۶-۱- روش هیدروترمال.....	۱۳
۷-۱- اکسایش اولفین ها.....	۱۴
۱-۷-۱- اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزورهای حاوی مولیبدن.....	۱۵
۸-۱- مروری بر پژوهش های انجام شده با کاتالیزگرهای مولیبدن.....	۱۷
۹-۱- هدف.....	۲۲
فصل دوم: تجربی.....	۲۲

- ۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سیستم کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن تثبیت‌شده بر روی نانوبوهمیت ۲۳
- ۲-۱- مواد و معرف‌های به کار گرفته‌شده..... ۲۳
- ۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته‌شده..... ۲۴
- ۲-۲-۱- دستگاه کروماتوگراف گازی..... ۲۴
- ۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری..... ۲۴
- ۲-۲-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس..... ۲۴
- ۲-۲-۴- دستگاه‌های طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه..... ۲۵
- ۲-۲-۵- ICP..... ۲۵
- ۲-۳- تهیه واکنشگرها و کاتالیزگرهای مولیبدن نشانده شده بر روی نانوبوهمیت..... ۲۵
- ۲-۳-۱- تهیه آلکوکسید آلومینیوم ۲- بوتوکسید..... ۲۵
- ۲-۳-۲- تهیه بستر نانوبوهمیت..... ۲۶
- ۲-۳-۳- تهیه نانو بوهمیت عامل‌دار شده با لیگاند کلردار..... ۲۶
- ۲-۳-۴- آمین‌دار کردن نانوبوهمیت عامل‌دار شده..... ۲۶
- ۲-۳-۵- تهیه کاتالیزگر ناهمگن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ نشانده شده بر روی نانو بوهمیت دارای گروه آمین..... ۲۷
- ۲-۴- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن..... ۲۷
- ۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال..... ۲۷
- ۲-۴-۲- بررسی اثر نوع اکسنده..... ۲۸
- ۲-۴-۳- بررسی اثر مقدار حلال..... ۲۸
- ۲-۴-۴- بررسی اثر زمان..... ۲۹
- ۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده..... ۲۹

۳۰	۶-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۳۰	۷-۴-۲- بررسی اثر دما.....
۳۰	۸-۴-۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن.....
۳۱	۹-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۳۲	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری.....
۳۳	۳- بررسی نتایج.....
۳۳	۱-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن
۴۲	۲-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۴۳	۱-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال
۴۵	۲-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده.....
۴۷	۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال.....
۴۸	۴-۲-۳- بررسی اثر زمان.....
۵۰	۵-۲-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده.....
۵۱	۶-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن.....
۵۳	۷-۲-۳- بررسی اثر دما.....
۵۴	۹-۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۵۶	۱۰-۲-۳- جمع‌بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری ناهمگن.....
۵۶	۸-۲-۳- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها.....
۵۸	۱۱-۲-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از ترشيو بوتيل هيدروژن پراکسيد به آلکن.....
۶۰	۳-۳- نتیجه‌گیری.....

فهرست شکل‌ها

فصل اول: مقدمه

- شکل ۱-۱: انواع شیوه‌های ناهمگن کردن کاتالیزورها.....۳
- شکل ۱-۲: مولیبدن نشانده شده بر روی پلیمر آلی.....۵
- شکل ۱-۳: قرار گرفتن مولیبدن (۰) بر روی نانو لوله‌های کربنی.....۷
- شکل ۱-۴: استفاده از زئولیت Y برای هتروژن کردن کمپلکس‌های وانادیم.....۹
- شکل ۱-۵: قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی MCM-41.....۷
- شکل ۱-۶: ساختار نانو بوهمیت.....۸
- شکل ۱-۷: تترا اتوکسی سیلان.....۱۱
- شکل ۱-۸: فناوری سل-ژل و مراحل آن.....۱۲
- شکل ۱-۹: تصویر اتوکلاو ناپیوسته.....۱۴
- شکل ۱-۱۰: اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید.....۱۵
- شکل ۱-۱۱: چرخه کاتالیزوری جابه‌جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسند ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن.....۱۶
- شکل ۱-۱۲: قرار گرفتن مولیبدن (IV) روی MCM-41 عامل‌دار شده.....۱۷
- شکل ۱-۱۳: قرار گرفتن مولیبدن (IV) بر روی نانو لوله‌های کربن.....۱۸
- شکل ۱-۱۴: قرار گرفتن مولیبدن (IV) بر روی سیلیکای عامل‌دار شده.....۱۹
- شکل ۱-۱۵: قرار گرفتن M(Mo,W) بر روی MCM-41 عامل‌دار شده با شیف با.....۲۰
- فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری.....۳۲

- شکل ۳-۱: عامل دار کردن نانو بوهمیت با لیگاند کلردار. تهیه‌ی CL-FNB ۳۴
- شکل ۳-۲: آمین دار کردن نانو بوهمیت عامل دار شده، تهیه‌ی AFNB ۳۴
- شکل ۳-۳: تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ۳۵
- شکل ۳-۴: طیف FT-IR بوهمیت تهیه شده در دمای 100°C ۳۷
- شکل ۳-۵: طیف FT-IR بوهمیت کلردار شده CL-FNB ۳۷
- شکل ۳-۶: طیف FT-IR بوهمیت آمین دار شده AFNB ۳۸
- شکل ۳-۷: طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFN ۳۸
- شکل ۳-۸: الگوی XRD نانو بوهمیت ۴۰
- شکل ۳-۹: الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ۴۰
- شکل ۳-۱۰: شمای کلی اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر ناهمگن ۴۲
- شکل ۳-۱۱: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش $0/5$ میلی مول سیکلواکتن در 3 میلی لیتر حلال با $1/12$ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت 180 دقیقه و با به کارگیری 20 میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ۴۴
- شکل ۳-۱۲: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش $0/5$ میلی مول سیکلواکتن در 3 میلی لیتر حلال با $1/12$ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت 180 دقیقه و با به کارگیری 20 میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ۴۵
- شکل ۳-۱۳: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش $0/5$ میلی مول سیکلواکتن با $1/12$ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت 180 دقیقه و با به کارگیری 20 میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ۴۷
- شکل ۳-۱۴: بررسی اثر زمان در اپوکسایش $0/5$ میلی مول سیکلواکتن با $1/12$ میلی مول اکسنده TBHP در 1 میلی لیتر حلال تترا کلرید کربن و با به کارگیری 20 میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ۴۸

شکل ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با به کارگیری ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.....۵۰

شکل ۳-۱۶: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال.....۵۱

شکل ۳-۱۷: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن MoAFNB به مدت ۶۰ دقیقه.....۵۳

شکل ۳-۱۸: بررسی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال.....۵۴

شکل ۳-۱۹: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن.....۵۷

فهرست جدول‌ها

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- جدول ۱-۳: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده Mo-AFNB با نمونه استاندارد بوهمیت..... ۴۱
- جدول ۲-۳: الگوی XRD نمونه استاندارد بوهمیت..... ۴۱
- جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۳
- جدول ۴-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۵
- جدول ۵-۳: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۶
- جدول ۶-۳: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۸
- جدول ۷-۳: بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۹
- جدول ۸-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال..... ۵۱

جدول ۳-۹: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB به مدت ۶۰ دقیقه.....۵۲

جدول ۳-۱۰: بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال.....۵۴

جدول ۳-۱۱: شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن.....۵۵

جدول ۳-۱۲: داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در زمان‌های مختلف و در دمای جوش حلال.....۵۶

جدول ۳-۱۳: مقایسه سیستم کاتالیزوری Mo-AFNB با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه.....۵۹

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱- مقدمه

۱-۱- مولیبدن^۱

مولیبدن اولین بار توسط شیله^۲ در سال ۱۷۷۸ کشف شد و در سال ۱۷۸۱ جاکوب^۳ آن را جداسازی کرد. مولیبدن اغلب در آلیاژها، الکترودها، کاتالیزورها و فلامنت‌های الکترونیکی استفاده می‌شود. در طول جنگ جهانی دوم مولیبدن به عنوان جزء اصلی و عامل آلیاژ ساز استفاده شد چون با افزودن آن به فولاد، فولادهایی با سختی بالا تشکیل می‌شد که می‌توانست دماهای بالا و همچنین فشار بالای ۳۰۰۰۰۰ پوند بر اینچ را تحمل کند.

از نظر خواص فیزیکی مولیبدن عنصری با عدد اتمی ۴۲، وزن اتمی ۹۵/۴ گرم، دمای ذوب °C ۲۶۲۳، دمای جوش °C ۴۶۳۹ و دانسیته $10/22 \text{ g/cm}^3$ است که به اشکال مختلف ورقه، سیم، سیم عایق‌بندی شده و شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد.

از نظر خواص شیمیایی مولیبدن از عناصر واسطه گروه ۶ است که آرایش الکترونی $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 [kr]4d^5 5s^1$ دارد و ترکیباتی با اعداد اکسایش +۲، +۳، +۴، +۵، +۶ را تشکیل می‌دهد. ۳۵ ایزوتوپ برای مولیبدن شناسایی شده که از آن میان ایزوتوپ‌های با جرم اتمی ۹۲، ۹۴، ۹۶، ۹۷، ۹۸ و ۱۰۰ در طبیعت یافت می‌شوند و ۵ ایزوتوپ پایدار آن جرم اتمی ۹۴ تا ۹۸ دارند. حالت‌های اکسایش (II) تا (IV) و اعداد کوئوردیناسیون ۴ تا ۸ برای مولیبدن دیده شده است [۱]. افزون بر این، به سبب داشتن شیمی فضایی متنوع و توانایی تشکیل کمپلکس با اغلب لیگاندهای آلی و معدنی، ترکیبات دو یا چند هسته‌ای دارای پیوندهای Mo-Mo و

¹Molybdenum

²scheele

³jacob

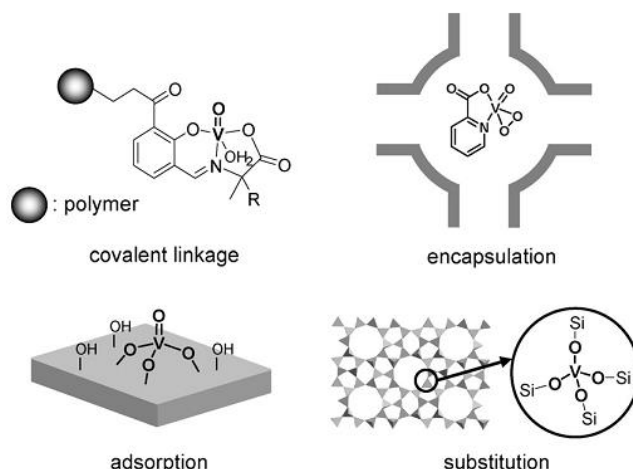
لیگاندهای پل ساز را تشکیل می دهد. از این رو شیمی مولیبدن جالب و کاربرد ترکیبات آن بسیار متنوع و زیاد است. مولیبدن یکی از فلزات واسطه ای است که با سولفور ترکیبات متنوعی دارد و سنگ معدن اصلی مولیبدن، MoS_2 می باشد. ترکیبات دوتایی دیگری نیز از مولیبدن با سولفور در آنزیم ها دیده شده است. به علاوه MoS_2 به عنوان یک کاتالیزگر مهم صنعتی شناخته شده است. همچنین به کارگیری کاتالیزگرهای همگن دارای مولیبدن، در اپوکسیداسیون اولفین ها یک روش بسیار کارآمد است که در صنعت نیز مورد استفاده قرار می گیرد [۲].

۱-۲- تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن^۴

یکی از معایب کاتالیزورهای همگن^۵ مشکل بودن جداسازی کاتالیزگرهای گران قیمت از مخلوط واکنش در پایان فرایند است. انواع شیوه های گوناگون برای ناهمگن کردن کاتالیزگرها که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است عبارت است از اتصال کووالانسی، کپسول کردن، جذب سطحی و جانشینی یا تبادل یونی که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرند [۳،۴].

⁴Heterogeneous

⁵Homogeneous



شکل ۱-۱: انواع شیوه‌های ناهمگن کردن کاتالیزورها [۳]

در روش جذب سطحی کاتالیزگر و بستر با برهمکنش‌های ضعیف و اندروالس به بستر متصل می‌شود که برای تقویت این برهمکنش‌ها می‌توان بستر و کاتالیزگر را جهت ایجاد پیوند هیدروژنی اصلاح نمود. اما در روش کپسول کردن نیازی به برهم‌کنش کاتالیزگر و بستر نیست.

اتصال با پیوندهای کووالانسی نیز خود به دو صورت می‌تواند انجام شود:

الف) کوپلیمریزاسیون یک مونومر عامل‌دار شده با یک پلیمر آلی

ب) اتصال یک گروه عامل‌دار به یک پلیمر

برتری کوپلیمریزاسیون مونومرهای عامل‌دار شده این است که بیشترین مراکز فعال را دارا می‌باشد. درحالی‌که اتصال به یک پلیمر ساخته شده این برتری را دارد که کمپلکس نهایی به آسانی طراحی شده و از اتلاف کاتالیزگر در فعل و انفعال بین یون‌های فلزی و پلیمر پشتیبان اجتناب می‌شود.

افزون بر آن بسیاری از جامدات متخلخل، مانند زئولیت‌ها و سیلیکاهای مزوپور می‌توانند تبادل یونی داشته باشند. این پدیده می‌تواند برای تثبیت کاتیون فلزی و کمپلکس، از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی به‌کار گرفته شود.

از میان این ۴ شیوه، تثبیت با اتصال کووالانسی و برهم‌کنش الکترواستاتیک، کاتالیزگرهای پایدار و دارای توانایی به کارگیری دوباره را بوجود می‌آورند [۵].

۱-۳- تثبیت کمپلکس‌های مولیبدن

انواع بسترهایی که برای تثبیت کمپلکس‌های مولیبدن مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: بسترهای آلی، نانوتیوپ‌های کربنی، زئولیت‌ها و اکسیدهای معدنی که هر کدام در ادامه توضیح داده خواهد شد.

۱-۳-۱- نشاندن بر سطح بسترهای پلیمری آلی

یک نگهدارنده پلیمری آلی بایستی ویژگی‌هایی هم‌چون پایداری مکانیکی، حلالیت پایین در محیط واکنش و امکان دستیابی آسان به حفره‌های فعال را داشته باشد که این بستگی به‌شمار پیوندهای عرضی و نحوه شکل‌گیری شبکه دارد. بسیاری از پلیمرهای آلی غیرفعال هستند ولی با عامل‌دار کردن می‌توانند فعال شوند [۶]. پلیمرهای گوناگونی همچون پلی استایرن، پلی وینیل کلرید، پلی وینیل پیریدین، پلی آنیلین، پلی آلایل، پلی آمینو اسید و پلی آکرلیک می‌توانند عامل‌دار شده و بستری برای اتصال کووالانسی کاتالیزورهای همگن بدست دهند [۷].